

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/666626  
GAL 1715

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 9月26日

出願番号  
Application Number: 特願2002-280784  
[ST. 10/C]: [JP2002-280784]

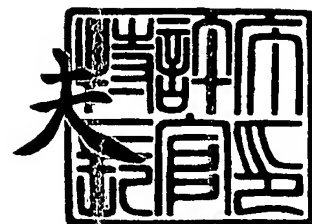
出願人  
Applicant(s): キヤノン株式会社

BEST AVAILABLE COPY  
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2003年10月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3084107

【書類名】 特許願

【整理番号】 4795016

【提出日】 平成14年 9月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明の名称】 カーボンファイバーの製造方法及びそれを使用した電子放出素子の製造方法、ディスプレイの製造方法、これら製造方法に用いる触媒製造用インク

【請求項の数】 25

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

    【氏名】 岩城 孝志

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

    【氏名】 塚本 健夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100096828

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 敬介

    【電話番号】 03-3501-2138

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンファイバーの製造方法及びそれを使用した電子放出素子の製造方法、ディスプレイの製造方法、これら製造方法に用いる触媒製造用インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンファイバーの製造方法であって、  
基板上に、少なくとも有機金属化合物と高分子化合物とを含む溶液からなる触媒製造用インクを付与することにより、該有機金属化合物と高分子化合物とを含む塗膜を形成する工程と、  
上記塗膜を加熱することにより、上記有機金属化合物を構成する金属からなる触媒粒子を形成する工程と、  
炭素を含むガスを上記触媒粒子に接触させて加熱することによりカーボンファイバーを形成する工程と、  
を少なくとも有することを特徴とするカーボンファイバーの製造方法。

【請求項 2】 前記高分子化合物が水溶性高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンファイバーの製造方法。

【請求項 3】 前記高分子化合物が、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸類、ポリビニルピロリドンのいずれかであることを特徴とする請求項 2 に記載のカーボンファイバーの製造方法。

【請求項 4】 前記有機金属化合物を構成する金属が P d、F e、C o、N i のいずれかであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のカーボンファイバーの製造方法。

【請求項 5】 前記有機金属化合物が、有機金属錯体であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のカーボンファイバーの製造方法。

【請求項 6】 前記触媒製造用インクの主溶媒が、水であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のカーボンファイバーの製造方法。

【請求項 7】 前記触媒製造用インクの主溶媒が、有機溶剤であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のカーボンファイバーの製造方法。

【請求項 8】 前記塗膜の加熱工程が、非酸化雰囲気中で行われることを特

徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載カーボンファイバーの製造方法。

【請求項 9】 前記塗膜の加熱工程が、酸化雰囲気中で該塗膜を焼成した後に、還元雰囲気中で加熱する工程であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のカーボンファイバーの製造方法。

【請求項 10】 前記炭素を含むガスが、炭化水素ガスであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のカーボンファイバーの製造方法。

【請求項 11】 前記炭素を含むガスが、炭化水素ガスと水素ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のカーボンファイバーの製造方法。

【請求項 12】 電極に接続されたカーボンファイバーを含む電子放出素子の製造方法であって、  
少なくとも有機金属化合物と高分子化合物とを含む溶液からなる触媒製造用インクを、電極上に付与することにより、電極上に、該有機金属化合物と高分子化合物とを含む塗膜を形成する工程と、  
上記塗膜を加熱することにより、上記電極上に、上記有機金属化合物を構成する金属からなる触媒粒子を形成する工程と、  
炭素を含むガスを上記触媒粒子に接触させて加熱することによりカーボンファイバーを形成する工程と、  
を少なくとも有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項 13】 前記高分子化合物が水溶性高分子化合物であることを特徴とする請求項 12 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 14】 前記高分子化合物が、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸類、ポリビニルピロリドンであることを特徴とする請求項 13 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 15】 前記有機金属化合物を構成する金属が P d、F e、C o、N i のいずれかであることを特徴とする請求項 12～14 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 16】 前記有機金属化合物が、有機金属錯体であることを特徴とする請求項 12～15 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 17】 前記炭素を含むガスが、炭化水素ガスと水素ガスとの混合ガスであることを特徴とする請求項 12～16 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 18】 カーボンファイバーを成長させるための触媒製造用インクであって、少なくとも、有機金属化合物と高分子化合物と溶媒とからなることを特徴とする触媒製造用インク。

【請求項 19】 前記高分子化合物が水溶性高分子化合物であることを特徴とする請求項 18 に記載の触媒製造用インク。

【請求項 20】 前記高分子化合物が、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸類、ポリビニルピロリドンのいずれかであることを特徴とする請求項 19 に記載の触媒製造用インク。

【請求項 21】 前記有機金属を構成する金属が P d、F e、C o、N i のいずれかであることを特徴とする請求項 18～20 のいずれかに記載の触媒製造用インク。

【請求項 22】 前記有機金属化合物が、有機金属錯体であることを特徴とする請求項 18～20 のいずれかに記載のカーボンファイバーを成長させるための触媒製造用インク。

【請求項 23】 前記溶媒の主溶媒が水であることを特徴とする請求項 18～20 のいずれかに記載の触媒製造用インク。

【請求項 24】 前記溶媒の主溶媒が有機溶剤であることを特徴とする請求項 18～20 のいずれかに記載の触媒製造用インク。

【請求項 25】 複数の電子放出素子を用いたディスプレイの製造方法であって、該電子放出素子が請求項 12～17 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法により製造されることを特徴とするディスプレイの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はカーボンファイバーの製造方法、該カーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法、さらには、該電子放出素子を用いてなるディスプレイの製

造方法、及び、これら製造方法に用いられるカーボンファイバーを成長させるための触媒製造用インクに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

金属に対し  $10^6 \text{ V/cm}$  以上の強電界をかけて金属表面から電子を放出させる電界放出型（FE型）電子放出素子が冷電子源の一つとして注目されている。FE型の冷電子源が実用化されれば、薄型の自発光画像表示装置が可能となり、消費電力の低減、軽量化にも貢献する。

#### 【0003】

縦型のFE型電子放出素子の構造を図7に示す。なお、図中、71は基板、72は引き出し電極（ゲート電極）、73は陰極（カソード）、74は絶縁層、75はエミッタ、76は陽極（アノード）、77は陽極76に照射される電子ビームの形状をあらわしている。陰極73上に配置された絶縁層74と引き出し電極72との積層体に開口を形成し、この開口内に円錐状のエミッタ75を配置した構造（以下スピント型）である（例えば非特許文献1参照）。

#### 【0004】

また、横型FE型電子放出素子の例としては、先端が先鋭化されたエミッタと、エミッタ先端から電子を引き出す引き出し電極とが基板と平行に形成され、引き出し電極とエミッタとが対向する方向と直行した方向にコレクタ（本件ではアノードと呼ぶ）が構成されたものがある。

#### 【0005】

また、繊維状カーボンを用いた電子放出素子も提案されている（例えば、特許文献1、2、3参照）。

#### 【0006】

基板上にカーボンファイバーを作製する方法として、基板に金属からなる触媒粒子を付着させ、該触媒粒子を核として炭化水素等の炭素化合物を熱分解することにより製造する方法がある。ここで、金属を基板に付着させる方法としては、スパッタ法等による堆積技術で直接触媒金属を形成する方法が知られている。また金属錯体を用いる方法（例えば、特許文献4参照）、金属硝酸塩、金属塩化物

を用いる方法も報告されている（例えば、特許文献5参照）。

【0007】

【特許文献1】

特開平8-115652号公報

【特許文献2】

特開2000-223005号公報

【特許文献3】

欧州特許出願公開第1022763号明細書

【特許文献4】

特許第2903290号公報

【特許文献5】

特開平3-260119号公報

【非特許文献1】

シー・エー・スピント (C. A. Spindt) 著, 「フィジカル・プロパティーズ・オブ・シンーフィルム・フィールド・エミッション・カソード・ウイズ・モリブデナム・コーンズ (Physical Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones)」, ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (J. Appl. Phys.), 47, 5248 (1976)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

カーボンファイバーを作製するべく、基板上に触媒となる金属を付着させる方法として、金属化合物を溶液に溶かして塗布する方法は、スパッタ法等の直接堆積する方法に比べ、素子の形成に真空装置を必要としないため、大面積の基板上に素子を形成する場合など有利な工程である。

【0009】

しかしながら、基板上に溶液として塗布する場合、金属化合物のみを溶かした溶液を塗布する方法では、焼成、還元後に安定して粒子化しないという問題が生



じていた。また、硝酸塩や塩化物塩などの無機塩を焼成した場合には、腐食性のガスが発生し装置等にダメージを与える可能性もある。

#### 【0010】

そのため、溶液塗布法によりカーボンファイバーを成長させるための触媒粒子を何とか安定に形成できないかという課題があった。

#### 【0011】

即ち、電子放出素子として使用可能なカーボンファイバーを製造するために基板上に触媒粒子を複雑なプロセスを必要とせずに安定に形成する方法が望まれていた。

#### 【0012】

本発明の課題は、カーボンファイバーの成長に適した触媒となる金属粒子を基板上に安定して形成し得る触媒製造用インクを構成し、該インクを用いて効率が良く且つ歩留まりの良いカーボンファイバーの製造方法を提供することにある、さらに該カーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法、該電子放出素子からなるディスプレイの製造方法を提供することにある。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は上述した課題を解決するために鋭意検討を行ってなされたものであり、下述する構成のものである。

#### 【0014】

本発明の第1は、カーボンファイバーの製造方法であって、  
基板上に、少なくとも有機金属化合物と高分子化合物とを含む溶液からなる触媒製造用インクを付与することにより、該有機金属化合物と高分子化合物とを含む塗膜を形成する工程と、  
上記塗膜を加熱することにより、上記有機金属化合物を構成する金属からなる触媒粒子を形成する工程と、  
炭素を含むガスを上記触媒粒子に接触させて加熱することによりカーボンファイバーを形成する工程と、  
を少なくとも有することを特徴とする。

## 【0015】

また、本発明の第2は、電極に接続されたカーボンファイバーを含む電子放出素子の製造方法であって、

少なくとも有機金属化合物と高分子化合物とを含む溶液からなる触媒製造用インクを、電極上に付与することにより、電極上に、該有機金属化合物と高分子化合物とを含む塗膜を形成する工程と、

上記塗膜を加熱することにより、上記電極上に、上記有機金属化合物を構成する金属からなる触媒粒子を形成する工程と、

炭素を含むガスを上記金属触媒粒子に接触させて加熱することによりカーボンファイバーを形成する工程と、

を少なくとも有することを特徴とする。

## 【0016】

上記本発明のカーボンファイバーの製造方法、及び、電子放出素子の製造方法においては、下記の構成を好ましい態様として含む。

前記高分子化合物が水溶性高分子化合物である。特に、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸類、ポリビニルピロリドンのいずれかである。

前記有機金属化合物を構成する金属がPd、Fe、Co、Niのいずれかである。

前記有機金属化合物が、有機金属錯体である。

前記触媒製造用インクの主溶媒が、水或いは有機溶剤である。

前記塗膜の加熱工程が、非酸化雰囲気中で行われる、或いは、酸化雰囲気中で該塗膜を焼成した後に、還元雰囲気中で加熱する。

前記炭素を含むガスが、炭化水素ガス、或いは、炭化水素ガスと水素ガスとの混合ガスである。

## 【0017】

さらに、本発明の第3は、上記カーボンファイバー及び電子放出素子の製造方法に用いられるカーボンファイバー成長用の触媒製造用インクであって、少なくとも有機金属化合物と高分子化合物と溶媒とからなることを特徴とする。

## 【0018】

上記本発明の触媒製造用インクにおいては、下記の構成を好ましい態様として含む。

前記高分子化合物が水溶性高分子化合物である。特に、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸類、ポリビニルピロリドンのいずれかである。

前記有機金属を構成する金属がPd、Fe、Co、Niのいずれかである。

前記有機金属化合物が、有機金属錯体である。

前記溶媒の主溶媒が水或いは有機溶剤である。

#### 【0019】

さらにまた、本発明の第4は、複数の電子放出素子を用いたディスプレイの製造方法であって、該電子放出素子が、上記本発明第2の電子放出素子の製造方法により製造されることを特徴とする。

#### 【0020】

本発明によれば、基板上に、有機金属化合物と高分子化合物とを含む触媒製造用インクを付与し、加熱することにより、カーボンファイバー成長用の触媒粒子を安定に形成することができ、この触媒粒子から成長し、電極に接続されたカーボンファイバーを含む電子放出素子は電子放出特性の良好なものとなる。

#### 【0021】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明のカーボンファイバーの製造方法、電子放出素子の製造方法、これら製造方法に用いる触媒製造用インクについて、実施形態を挙げて説明する。ただし、以下に記載する構成部品の寸法、材質、形状、その相対位置などは、特に特定の記載がない限りは、この発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではない。同様に以下に記述する製造工程も唯一のものではない。

#### 【0022】

尚、本発明における「カーボンファイバー」或いは「カーボンを主成分とするファイバー」とは、カーボンナノチューブ（中空状のファイバー）、グラファイトナノファイバー（カップスタック型などを含み、「グラフェンがファイバーの軸方向に積層されたファイバー」あるいは「c軸がファイバーの軸に対して非垂直であるカーボンファイバー」を指す）、カーボンナノコイル（螺旋状のカーボ

ンファイバー)、カーボンナノホーン(カーボンナノチューブの一端が閉じたカーボンファイバー)、アモルファスカーボンファイバーなどを含む。

#### 【0023】

また、本発明における金属からなる触媒粒子とは、当該金属のみからなる粒子以外に、当該金属を主成分とする粒子も含むものとする。

#### 【0024】

先ず、本発明の触媒製造用インクを用いた、本発明のカーボンファイバーの製造方法について説明する。

#### 【0025】

本発明のカーボンファイバーの製造方法においては、第1に、基板上に、少なくとも有機金属化合物と高分子化合物とを含む溶液からなる触媒製造用インクを付与する。

#### 【0026】

尚、本発明における「触媒製造用インク」とは、所望の触媒粒子を形成するための原材料を含む液体を指すものであるが、触媒粒子生成以外の機能や目的をもつ液体を排除する思想のものではない。

#### 【0027】

本発明で用いられる有機金属化合物とは、ハロゲン基、硫酸基、硝酸基等、無機的な基をまったく含まず、炭素、酸素、窒素等の元素のみからできている基と金属とからなる化合物という意味で、有機物質のみからなる金属化合物という意味で使用している。

#### 【0028】

本発明において、触媒製造用インクに含まれる有機金属化合物を構成する金属としては、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム等の貴金属、そしてチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等の第一遷移系列金属から選ばれた金属が好ましい。

#### 【0029】

上記貴金属を含む有機金属化合物として具体的には、パラジウムを含む有機金属化合物では、アセチルアセトンパラジウム類、酢酸パラジウム等のカルボン酸

パラジウム類などがあり、白金を含む有機金属化合物では、アセチルアセトン白金類、酢酸白金等のカルボン酸白金類などがあり、ロジウムを含む有機金属化合物では、アセチルアセトンロジウム類、オクチル酸ロジウム（ダイマー）、酢酸ロジウム（ダイマー）等のカルボン酸ロジウム類などがあり、イリジウムを含む有機金属化合物では、アセチルアセトンイリジウム類などがあり、ルテニウムを含む有機金属化合物では、アセチルアセトンルテニウム類などがあり、オスミウムを含む有機金属化合物としては、アセチルアセトンオスミウム類などが挙げられる。

### 【0030】

また、上記第一遷移系列金属を含む有機金属化合物として具体的には、チタンを含む有機金属化合物では、アセチルアセトンチタン類、アセチルアセトンチタンオキシド類などがあり、バナジウムを含む有機金属化合物では、アセチルアセトンバナジウム類、アセチルアセトンバナジウムオキシド類などがあり、クロムを含む有機金属化合物では、アセチルアセトンクロム類、酢酸クロム等のカルボン酸クロム類などがあり、マンガンを含む有機金属化合物では、アセチルアセトンマンガン類、酢酸マンガン、ギ酸マンガン、安息香酸マンガン等のカルボン酸マンガン類などがあり、鉄を含む有機金属化合物では、アセチルアセトン鉄類、酢酸鉄、オクチル酸鉄、ステアリン酸鉄、シュウ酸鉄等のカルボン酸鉄類などがあり、コバルトを含む有機金属化合物では、アセチルアセトンコバルト類、酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、シュウ酸コバルト等のカルボン酸コバルト類などがあり、ニッケルを含む有機金属化合物では、アセチルアセトンニッケル類、酢酸ニッケル、ギ酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル等のカルボン酸ニッケル類などであり、銅を含む有機金属化合物としてはアセチルアセトン銅類、酢酸銅、安息香酸銅等のカルボン酸銅などが挙げられる。その他に、第一遷移系列金属の有機金属化合物としては、金属カルボニル化合物、アルコキシ金属化合物、シクロペンタジエニル金属化合物等も挙げられるが、これらの化合物は湿度等に影響されやすいため、使用する場合は脱水した有機溶剤等を用いる必要がある。

### 【0031】

上記貴金属、或いは第一遷移系列金属を含む有機金属化合物は、配位子が配位

した有機錯体であっても良い。配位子としては、酸素（O）原子で配位する化合物、窒素（N）原子で配位する化合物等があるが、例えばアミン類、アルコールアミン類、エチレンジアミン類などの窒素（N）原子で配位する化合物が好ましい。

#### 【0032】

上記貴金属、第一遷移系列金属のなかで、本発明の有機金属化合物を構成する金属としては、パラジウム、鉄、コバルト、ニッケルが好ましく用いられる。

#### 【0033】

特に、パラジウムを含む有機金属化合物としては、アセチルアセトンパラジウム、カルボン酸パラジウム等が好ましい。

#### 【0034】

またカルボン酸パラジウム類にはアミン系の配位子が配位していても良い。例えば、アンモニア、エタノールアミン、エチレンジアミン等が配位した化合物も好ましい。酢酸パラジウムにエタノールアミンが配位したテトラ（モノエタノールアミン）パラジウム酢酸など水系では好ましい化合物である。

#### 【0035】

鉄、コバルト、ニッケルを含む有機金属化合物としては、アセチルアセトン鉄、アセチルアセトンコバルト、アセチルアセトンニッケル、アルキルカルボン酸鉄、アルキルカルボン酸コバルト、アルキルカルボン酸ニッケル等が好ましい。

#### 【0036】

またカルボン酸類にはアミン系の配位子、例えば、アンモニア、エタノールアミン、エチレンジアミン等の窒素原子で配位した化合物も好ましい。

#### 【0037】

次に、触媒製造用インク中に含まれる高分子化合物について説明する。

#### 【0038】

本発明においては、有機金属化合物と高分子化合物とを含む溶液である触媒製造用インクを、基板に塗布、焼成、還元することにより金属からなる触媒粒子（金属を主成分とする粒子）を安定して形成できる。これは塗布時に高分子化合物による効果が現れているためである。塗布後の乾燥により溶媒が無くなっていく

状態は、固体化合物を精製する方法の一つである再結晶操作と似た状態であり、基板上に有機金属化合物の結晶が大きな粒子として析出してもよい状況である。しかし高分子化合物が溶液中に存在しているので、有機金属化合物を分散させ、溶媒を乾燥させるときでも高分子化合物により有機金属化合物は自由に動くことができずに分散したままであり、焼成還元後に触媒粒子を形成することができるのである。

#### 【0039】

本発明にかかる高分子化合物は水溶性高分子化合物であることが好ましい。これは、水溶性であるための官能基が有機金属化合物と相互作用しやすく、また基板とも相互作用しやすいため、有機金属化合物を分散させやすくするためである。該水溶性高分子化合物としては、特に、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類が好ましい。また本発明で用いられるポリビニルアルコールは、部分的にエステル化しているポリビニルアルコールも含んでいても良い。

#### 【0040】

本発明の触媒製造用インクの溶媒としては、主溶媒として水或いは有機溶剤のいずれもが好ましく用いられる。主溶媒として用いられる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、2-ブタノールなどのアルコール類、トルエン等の芳香族系の溶剤、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶剤が使用できる。これらは単独または二種以上を混合して使用しても良い。

#### 【0041】

また、インクの溶媒としては、水系溶剤において、さらにアルコール類を添加することも可能である。添加しうるアルコール類としては、上記主溶媒として挙げた一価アルコール類、またエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類などが使用できる。このようなアルコール類の添加により濡れ性が改善される場合もある。

#### 【0042】

本発明のカーボンファイバーの製造方法において、上記触媒製造用インクを基板上に付与する方法は、回転（スピン）塗布、ディッピング、スプレー塗布等の通常の塗布手段を用いることができる。また別の塗布手段としてピエゾ方式や加熱発泡（バブルジェット（登録商標））方式等のインクジェットに代表される付与手段を用いることもできる。インクジェット法を用いれば、所望の領域に所望の量だけ選択的に付与することができるので好ましい。これらの手法により、基板上に有機金属化合物と高分子化合物とを含む塗膜が形成される。

#### 【0 0 4 3】

次いで、上記塗膜を加熱することにより、インクに含まれていた有機金属化合物を構成する金属からなる触媒粒子を形成する。当該加熱工程について説明する。

#### 【0 0 4 4】

有機金属化合物と高分子化合物とを含む塗膜を加熱して、有機金属化合物を構成する金属からなる触媒粒子を形成する加熱工程としては、非酸化雰囲気で行う方法と、一旦酸化雰囲気で塗膜を焼成した後に、還元雰囲気で加熱する方法が挙げられる。

#### 【0 0 4 5】

非酸化雰囲気で行う方法では、例えば、真空下 5 0 0℃～7 0 0℃程度に加熱することにより有機金属化合物の熱分解とともに有機金属化合物を構成する金属からなる触媒粒子が形成される。

#### 【0 0 4 6】

また酸化雰囲気中で焼成した後に、還元雰囲気中で加熱する方法では、空気中で 2 0 0℃～5 0 0℃程度、好ましくは 3 5 0℃前後で焼成して、有機金属化合物を金属酸化物或いは金属として、次いで水素雰囲気下で 5 0 0℃～7 0 0℃程度で還元することにより有機金属化合物を構成する金属からなる触媒粒子が形成される。

#### 【0 0 4 7】

塗膜を加熱して触媒粒子を形成した後、該触媒粒子を触媒としてカーボンファイバーを成長させる。即ち、炭素を含むガスを該触媒粒子に接触させて加熱する



ことによりカーボンファイバーを形成する。

#### 【0048】

本発明に用いられる炭素を含むガスとしては例えばアセチレン、エチレン、メタン、プロパン、プロピレンなどの炭化水素ガスが好ましく用いられるが、エタノールやアセトンなどの有機溶剤の蒸気であってもよい。また、上記炭化水素ガスと水素ガスとの混合ガスも好ましく用いられる。当該混合ガスを用いた場合には、塗膜を酸化雰囲気中、例えば大気中で焼成した場合など、水素ガス気流中で還元処理をしながらさらに炭化水素ガスを流して、炭化水素ガスと水素ガスとの混合ガス気流中で基板を取り出すことなくカーボンファイバーを成長させることもできる。

#### 【0049】

本発明により上記触媒粒子を用いて炭化水素ガスを分解してできるカーボンファイバーの模式図を図5、6に示す。各図の(a)は光学顕微鏡レベル(～1000倍)で見える形態である。(b)は走査電子顕微鏡(SEM)レベル(～3万倍)で見える形態であり、(a)の51、61の拡大図である。(c)、(c-1)、(c-2)は透過電子顕微鏡(TEM)レベル(～100万倍)で見えるカーボンの形態であり、図5の(c)は(b)の52の拡大図、図6の(c-1)は(b)の62の拡大図、(c-2)は(b)の63の拡大図を模式的に示している。

#### 【0050】

図5に示す様に、グラフェン53が円筒形状(円筒形が多重構造になっているものはマルチウォールナノチューブと呼ばれる)の形態をとるものはカーボンナノチューブと呼ばれ、特にチューブ先端を開放させた構造の時に、最もその閾値が下がる。

#### 【0051】

或いは、カーボンナノチューブと同様に触媒を用い、比較的低温で生成されるカーボンファイバーを図6に模式的に示す。この形態のカーボンファイバーはグラフェン64の積層体(このためグラファイトナノファイバーと呼ばれることがある。温度によりアモルファス構造の割合が増加する)で構成されている。

**【0052】**

どちらのカーボンファイバーも電子放出の閾値が $1\text{ V} \sim 10\text{ V}/\mu\text{m}$ 程度であり、電子放出材料として好ましい特性を持つ。しかし、グラファイトナノファイバーは、カーボンナノチューブよりも電子放出能力に優れているため、カーボンファイバーを用いた電子放出素子においては、グラファイトナノファイバーを選択することが好ましい。

**【0053】**

本発明により得られるカーボンファイバーを電子放出材料に用いた電子放出素子について、図1及び図2を用いて詳述する。

**【0054】**

図2(a)は本発明による電子放出素子の構造の一例を示す模式図、図2(b)は図2(a)のA-A'断面図である。図2は、触媒粒子を介してカーボンファイバーが成長した後の完成図である。

**【0055】**

図1、図2において11は絶縁性の基板、12は引き出し電極（ゲート電極）、13は陰極（カソード）、14はレジストパターン、15は導電性材料層、16は触媒粒子、17はエミッタ材料であるカーボンファイバーを示している。尚、導電性材料層15は必ずしも必要とはしない。ここでは、陰極13と触媒粒子16が配置された導電性材料層15を積層構造としたが、陰極13の表面に本発明にかかる触媒粒子16が露出している形態であればよい。即ち、陰極13が触媒粒子16を有する形態であってもよい。

**【0056】**

絶縁性の基板1としては、その表面を十分に洗浄した、石英ガラスなどの絶縁性基板が挙げられる。

**【0057】**

引き出し電極12及び陰極13は導電性を有しており、蒸着法、スパッタ法等の一般的真空成膜技術、フォトリソグラフィ技術などにより形成される。材料は、好ましくは炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物の耐熱性材料が望ましい。

## 【0058】

カーボンファイバー 17 は図 1 の触媒粒子 16、即ち、有機金属化合物と高分子化合物とを含む触媒製造用インクを付与することにより、有機金属化合物と高分子化合物とを含む塗膜を形成し、加熱することにより得られた、金属の触媒粒子 16 を用いて成長させたカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバーなどのカーボンファイバーである。

## 【0059】

以下に、図 1 を用いて図 2 で示した電子放出素子の製造工程の一例を詳細に説明する。

## 【0060】

(工程 1)

基板 11 を十分洗浄を行った後、引き出し電極 12 及び陰極 13 を形成するため、はじめに基板全体に、スパッタ法等により、不図示の厚さ 500 nm の電極層を形成する。

## 【0061】

次に、フォトリソグラフィー工程で、不図示のポジ型フォトレジストを用いてレジストパターンを形成し、パターニングした前記フォトレジストをマスクとして電極層は Ar ガスを用いてドライエッチングを行い、電極ギャップ間（間隙の幅）が  $5\text{ }\mu\text{m}$  からなる引き出し電極 12、及び陰極 13 をパターニングする〔図 1 (a)〕。

## 【0062】

以下、フォトリソグラフィー工程、成膜、リフトオフ、エッチング等による薄膜やレジストのパターニングを単にパターンニングと称する。

## 【0063】

(工程 2)

フォトリソグラフィー工程で、後の上部層リフトオフに用いるネガ型フォトレジストを用いてレジストパターン 14 を形成する〔図 1 (b)〕。

## 【0064】

次に、ここでは、触媒粒子 16 を介してカーボンファイバー 17 が成長する導

電性材料層（ここではTiNを使用）15を形成した。そして、その上に本発明の触媒製造用インクを例えば回転塗布し、有機金属化合物と高分子化合物とを含む塗膜を形成し、加熱することにより、金属の触媒粒子16を形成する〔図1（c）〕。本発明によれば、高分子を添加することにより、隣り合う触媒粒子同士の間隔を任意に制御することができる。そのため、本発明によって形成した触媒粒子を用いてカーボンファイバーを成長させると、カーボンファイバー同士の間隔を制御することに繋がる。その結果、カーボンファイバーを陰極13上に多数成長させ、これを電子放出素子に用いる場合には、個々のカーボンファイバーに電界を十分に印加することができ、良好な電子放出特性を実現することができる。

#### 【0065】

##### （工程3）

工程2でパターンニングしたレジストの剥離液を用いて、レジストごとレジスト上の導電性材料層15及び触媒粒子16をリフトオフし、所望の領域に導電性材料層15及び触媒粒子16パターンを残す〔図1（d）〕。

#### 【0066】

##### （工程4）

続いて、炭素を含むガス気流中で加熱分解（熱CVD）処理をする。その後、走査電子顕微鏡で観察すると、多数のカーボンファイバーが形成されているのがわかる〔図1（e）〕。

#### 【0067】

以上の様に作製したカーボンファイバーを用いた電子放出素子について図3、図4を用いて説明する。

#### 【0068】

引き出し電極と陰極とが数 $\mu\text{m}$ のギャップ（間隙）で隔てられた本素子を図3に示すような真空装置38に設置し、真空排気装置39によって $10^{-4}\text{Pa}$ 程度に到達するまで十分に排気する。図3に示したように高電圧電源を用いて、基板から数ミリの高さHの位置に陽極（アノード）30を設け、数kボルトからなる高電圧 $V_a$ を印加した。

## 【0069】

尚、アノード電極 30 には導電性フィルムを被覆した蛍光体 31 が設置されている。

## 【0070】

素子には駆動電圧  $V_f$  として数十 V 程度からなるパルス電圧を印加して流れる素子電流  $I_f$  と電子放出電流  $I_e$  を計測した。

## 【0071】

この時、等電位線 32 は図 3 のように形成され、最も電界の集中する点は 33 で示される電子放出材料（カーボンファイバー）の最も陽極 30 よりで、且つギャップ（間隙）の内側の場所と想定される。

## 【0072】

この電界集中点近傍に位置する電子放出材料の中で最も電界集中する場所から電子が放出されると考えられる。

## 【0073】

素子の  $I_e$  特性は図 4 に示すような特性であった。

## 【0074】

上記した電子放出素子を複数配置することで、良好なディスプレイを構成することができる。

## 【0075】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

## 【0076】

## （実施例 1）

図 1 の工程に沿って、電子放出素子を製造した。

## 【0077】

## （工程 1）

基板 11 に石英基板を用い、十分洗浄を行った後、ゲート電極 12 及び陰極 13 を形成するため、はじめに基板全体に、スパッタ法により、不図示の厚さ 5 nm の下地 Ti 及び厚さ 100 nm の Pt を連続的に蒸着を行なった。

## 【0078】

次に、フォトリソグラフィ工程で、不図示のポジ型フォトレジストを用いてレジストパターンを形成した。

## 【0079】

次に、パターンニングした前記フォトレジストをマスクとしてPt層、Ti層はArガスを用いてドライエッチングを行い、電極ギャップ間（間隙の幅）が5  $\mu$ mからなる引き出し電極12、及び陰極13をパターンニングした。

## 【0080】

（工程2）

フォトリソグラフィ工程で、後の上部層リフトオフに用いるネガ型フォトレジストを用いてレジストパターン14を形成した。次に、導電性材料層15として、TiN層を形成した。

## 【0081】

テトラキス（モノエタノールアミン）パラジウム酢酸を0.44 g、ポリビニルアルコールを0.05 g、イソプロピルアルコールを25 g、エチレングリコールを1 gとり、水を加えて全量を100 gとした触媒製造用インクを調製した。このインクを上記TiN層の上に回転塗布し、大気中で350℃で30分焼成後、水素気流中600℃で還元処理して、触媒粒子16を形成した。走査電子顕微鏡（SEM）により観察するとPd粒子がTiN層上に形成されていた。

## 【0082】

（工程3）

工程2でパターンニングしたレジストの剥離液を用いて、レジストごとレジスト上の導電性材料層15及び触媒粒子16をリフトオフし、所望の領域に導電性材料層15及び触媒粒子16パターンを残した。

## 【0083】

（工程4）

続いて、エチレン気流中で加熱処理を行った。その後、走査電子顕微鏡で観察すると多数のカーボンファイバー17が形成されているのがわかった。

## 【0084】

以上の様にして作製した電子放出素子を図 3 に示す真空装置 3 8 に設置し、真空排気装置 3 9 によって  $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  に到達するまで十分に排気した。素子から  $H = 2 \text{ mm}$  離れた陽極 3 0 に、電圧として  $V_a = 10 \text{ kV}$  印加した。このとき素子には駆動電圧  $V_f = 20 \text{ V}$  からなるパルス電圧を印加して流れる素子電流  $I_f$  と電子放出電流  $I_e$  を計測した。

#### 【0085】

素子の  $I_f$ 、 $I_e$  特性は図 4 に示すような特性であった。即ち印加電圧の約半分から  $I_e$  が急激に増加し、 $V_f$  が  $15 \text{ V}$  では約  $1 \mu\text{A}$  の電子放出電流  $I_e$  が測定された。一方  $I_f$  は  $I_e$  の特性に類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して一桁以上小さな値であった。

#### 【0086】

(実施例 2)

工程 2 を以下の様に行った以外は実施例 1 と同様にして電子放出素子の作製を行い、 $I_f$ 、 $I_e$  の計測を行った。

#### 【0087】

(工程 2)

フォトリソグラフィー工程で、後の上部層リフトオフに用いるネガ型フォトリジストを用いてレジストパターン 1 4 を形成した。次いで、導電性材料層 1 5 として、 $\text{TiN}$  層を形成した。

#### 【0088】

酢酸コバルト (4 水和物) を  $0.42 \text{ g}$ 、ポリビニルアルコールを  $0.05 \text{ g}$ 、イソプロピルアルコールを  $25 \text{ g}$ 、エチレングリコールを  $1 \text{ g}$  とし、水を加えて全量を  $100 \text{ g}$  として触媒製造用インクを調製した。このインクを  $\text{TiN}$  層の上に回転塗布し、大気中で  $350^\circ\text{C}$  で 30 分焼成後、水素気流中  $600^\circ\text{C}$  で還元処理して、触媒粒子を形成した。走査電子顕微鏡 (SEM) により観察すると  $\text{Co}$  粒子が  $\text{TiN}$  層上に形成されていた。

#### 【0089】

得られた電子放出素子の  $I_f$ 、 $I_e$  特性は図 4 に示すような特性であった。即ち印加電圧の約半分から  $I_e$  が急激に増加し、 $V_f$  が  $15 \text{ V}$  では約  $1 \mu\text{A}$  の電子放出

電流  $I_e$  が測定された。一方  $I_f$  は  $I_e$  の特性に類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して一桁以上小さな値であった。

#### 【0090】

(実施例 3)

工程 2 を以下の様に行った以外は実施例 1 と同様にして電子放出素子の作製を行い、 $I_f$ 、 $I_e$  の計測を行った。

#### 【0091】

(工程 2)

フォトリソグラフィー工程で、後の上部層リフトオフに用いるネガ型フォトリソストを用いてレジストパターン 14 を形成した。次に、導電性材料層 15 として、TiN 層を形成した。

#### 【0092】

酢酸ニッケル (4 水和物) を 0.42 g、ポリアクリル酸を 0.05 g、イソプロピルアルコールを 25 g、エチレングリコールを 1 g とり、水を加えて全量を 100 g として触媒製造用インクとした。このインクを TiN 層の上に回転塗布し、大気中で 350℃ 30 分焼成後、水素気流中 600℃ で還元処理して、触媒粒子を形成した。走査電子顕微鏡 (SEM) により観察すると Ni 粒子が TiN 層上に形成されていた。

#### 【0093】

得られた電子放出素子の  $I_f$ 、 $I_e$  特性は図 4 に示すような特性であった。すなわち印加電圧の約半分から  $I_e$  が急激に増加し、 $V_f$  が 15 V では約 1  $\mu$  A の電子放出電流  $I_e$  が測定された。一方  $I_f$  は  $I_e$  の特性に類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して一桁以上小さな値であった。

#### 【0094】

(実施例 4)

工程 2 を以下の様に行った以外は実施例 1 と同様にして電子放出素子の作製を行い、 $I_f$ 、 $I_e$  の計測を行った。

#### 【0095】

(工程 2)



フォトリソグラフィ工程で、後の上部層リフトオフに用いるネガ型フォトリソグを用いてレジストパターン 14 を形成した。次に、導電性材料層 15 として、TiN 層を形成した。

#### 【0096】

アセチルアセトン鉄を 0.63 g、ポリビニルピロリドン を 0.06 g とり、エタノールを加えて全量を 100 g として触媒製造用インクを調製した。このインクを TiN 層の上に回転塗布し、真空下 600℃ で加熱処理をした。走査電子顕微鏡 (SEM) により観察すると Fe 粒子が TiN 層上に形成されていた。

#### 【0097】

得られた電子放出素子の  $I_f$ 、 $I_e$  特性は図 4 に示すような特性であった。即ち印加電圧の約半分から  $I_e$  が急激に増加し、 $V_f$  が 15 V では約  $1 \mu A$  の電子放出電流  $I_e$  が測定された。一方  $I_f$  は  $I_e$  の特性に類似していたが、その値は  $I_e$  と比較して一桁以上小さな値であった。

#### 【0098】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、複雑なプロセスを必要とせずに基板上にカーボンファイバー成長用の触媒粒子が得られ、その触媒粒子から良好にカーボンファイバーが成長し、該カーボンファイバーを用いた電子放出素子においては、良好な電子放出特性が得られる。そして、本発明によれば、個々のカーボンファイバーの間隔を広げることができ、その結果、個々のカーボンファイバーに電界を十分に印加することができる。そのため、電子放出特性に優れた電子放出素子を効率良く製造することができる。さらには、該電子放出素子を用いてなるディスプレイを効率良く提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の電子放出素子の製造工程の一例を示す図である。

##### 【図 2】

本発明による電子放出素子の一例を示す図である。

##### 【図 3】

図 2 の電子放出素子を動作させた時の状態を示す図である。

【図 4】

本発明による電子放出素子の電子放出特性を示す図である。

【図 5】

カーボンナノチューブの構造を示す概要図である。

【図 6】

グラファイトナノファイバーの構造を示す概要図である。

【図 7】

従来の縦型 F E 型電子放出素子を示す図である

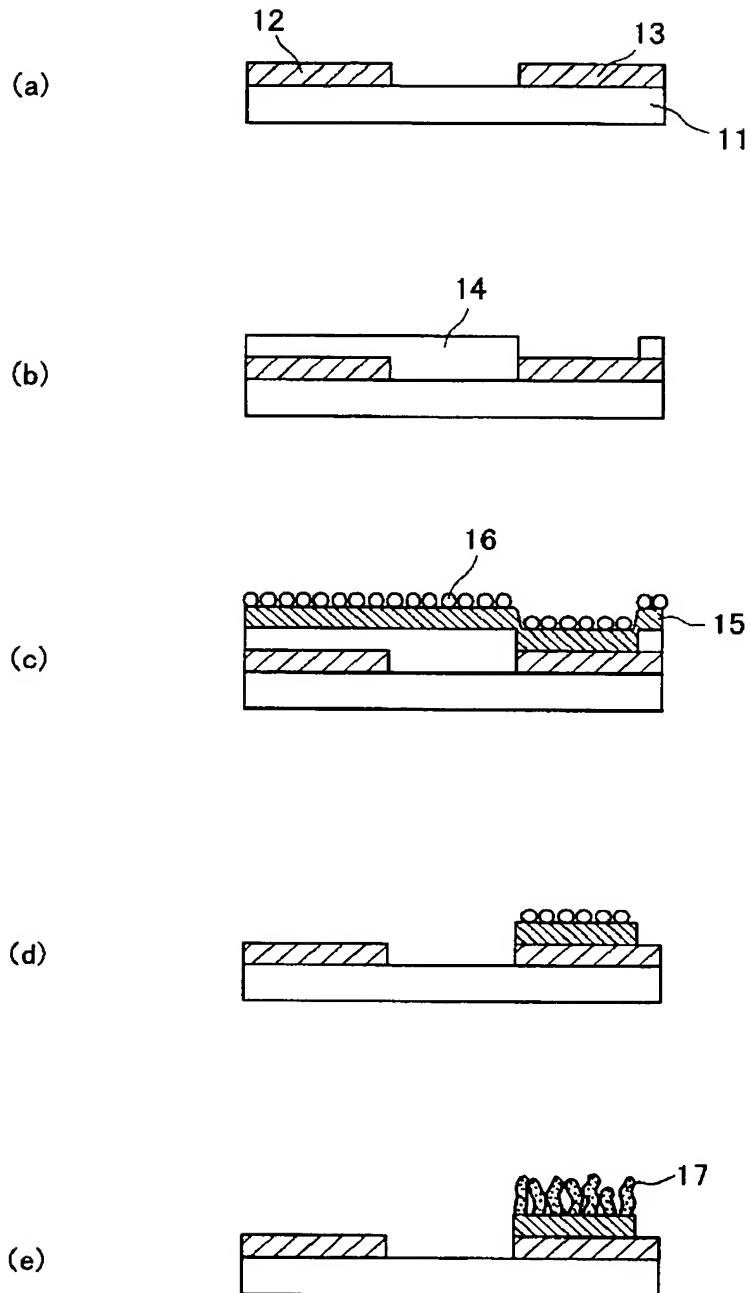
【符号の説明】

- 1 1 基板
- 1 2 引き出し電極（ゲート電極）
- 1 3 陰極（カソード）
- 1 5 導電性材料層
- 1 6 触媒粒子
- 1 7 カーボンファイバー
- 3 0 陽極（アノード）
- 3 1 蛍光体
- 3 2 等電位線
- 3 3 カーボンファイバー
- 3 8 真空装置
- 3 9 真空排気装置
- 7 1 基板
- 7 2 引き出し電極（ゲート電極）
- 7 3 陰極（カソード）
- 7 4 絶縁層
- 7 5 エミッタ
- 7 6 陽極（アノード）
- 7 7 電子ビームの形状

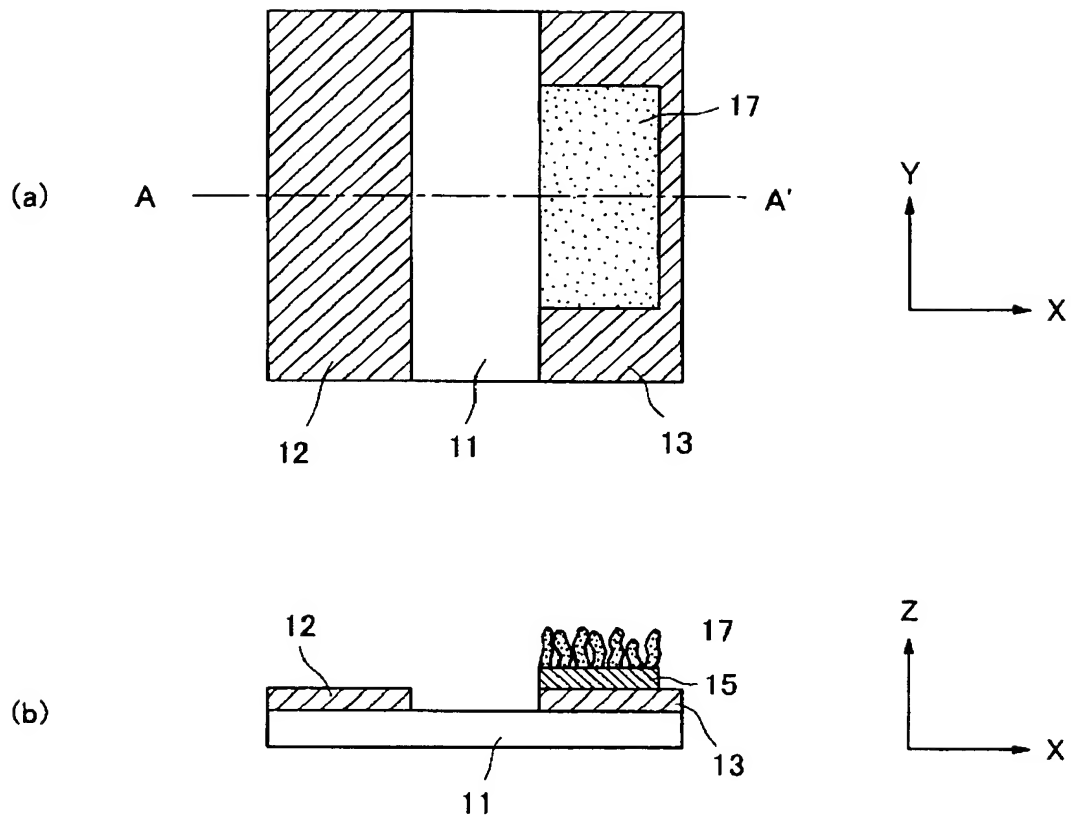
【書類名】

図面

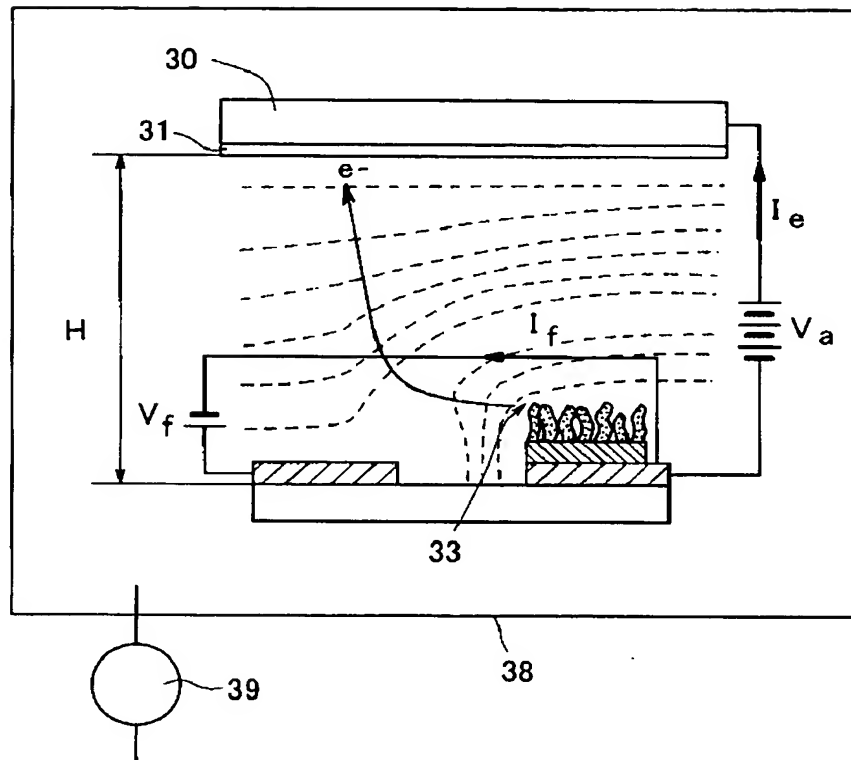
【図 1】



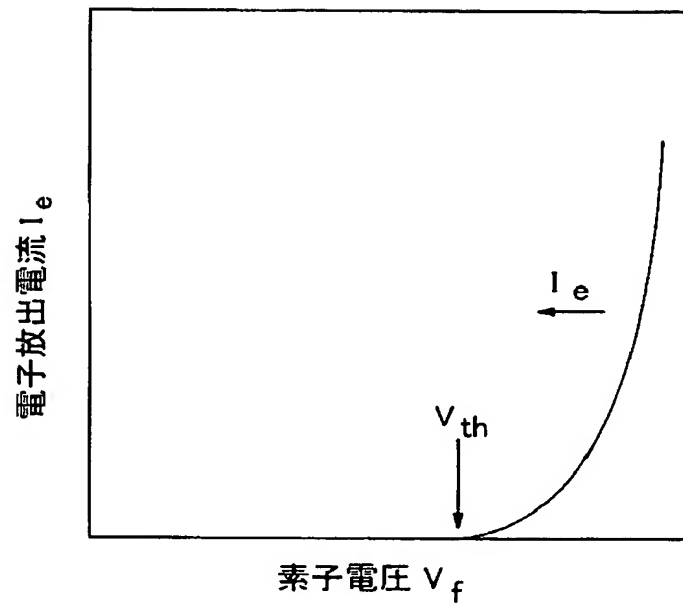
【図 2】



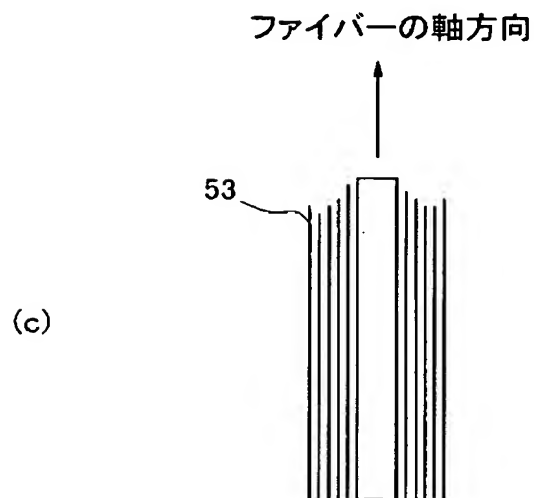
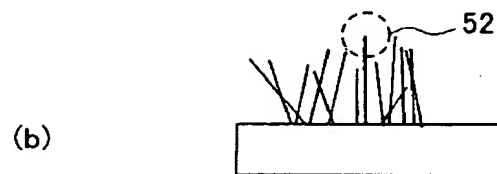
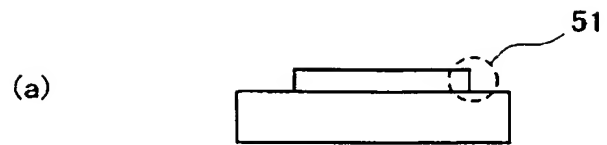
【図 3】



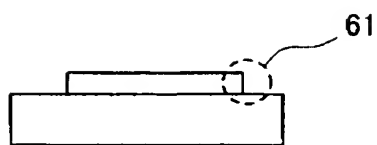
【図 4】



【図 5】



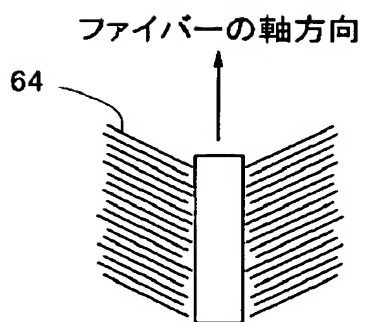
【図 6】



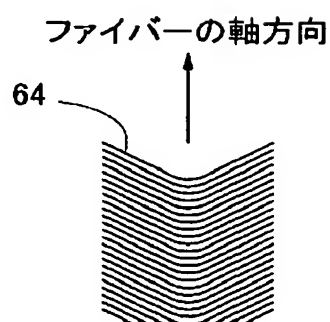
(a)



(b)



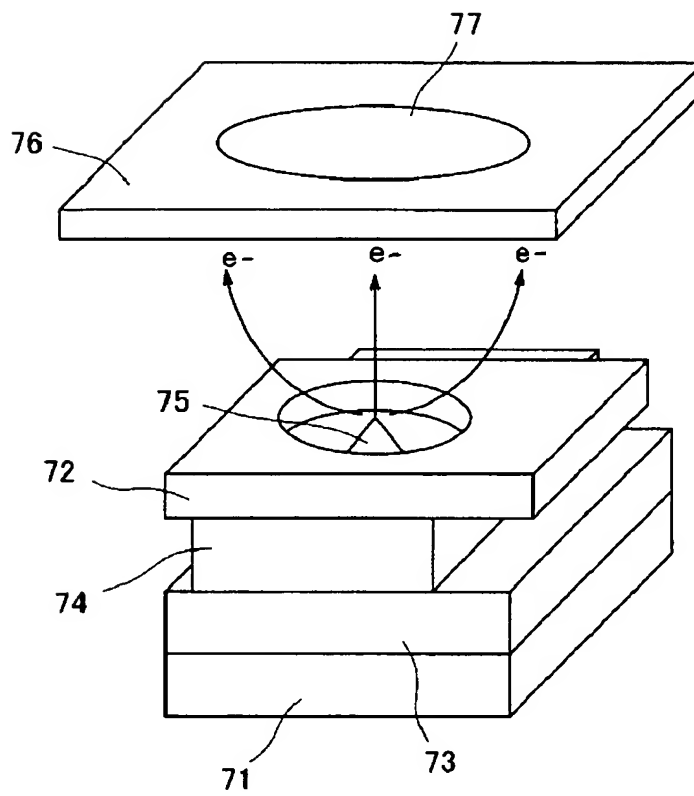
(c-1)



(c-2)



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンファイバーの成長に適した触媒となる金属粒子を基板上に塗布により安定して形成しうる触媒製造用インクを提供する。

【解決手段】 水或いは有機溶剤を主溶媒として、P d、F e、C o、N i のいずれかの金属を含む有機金属化合物と、水溶性高分子化合物を含む溶液とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 0 7 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年    8 月 3 0 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住    所

東 京 都 大 田 区 下 丸 子 3 丁 目 3 0 番 2 号

氏    名

キヤノン株式会社